

# EFFECTO DE LOS CICLOS TERMICOS EN LAS CARACTERISTICAS FISICOQUÍMICAS, MORFOLÓGICAS, REOLÓGICAS Y DE PROCESAMIENTO EN POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO

**\*F. Soriano C., Graciela Morales y Ramón E. Díaz de León**

*Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna No. 140, Saltillo, Coahuila. C. P. 25100. [fsoriano@ciqua.mx](mailto:fsoriano@ciqua.mx)*

**Abstract.-** Poliestireno de alto impacto (HIPS) fue coextruido durante 6 ciclos en una relación virgen/reciclado de 70/30 en peso. Se determinó el contenido en gel (CG), grado de injerto (GI), índice de hinchamiento (IH) y la morfología de la fase elastomérica, así como el peso molecular de la matriz de PS ( $\overline{M}_w$ ), y se evaluó el efecto de los parámetros anteriores sobre la viscosidad de corte ( $\eta$ ) y el índice de la ley de la potencia ( $n$ ), experimental y teóricamente. Los resultados obtenidos demuestran que el índice de fluidez (MFI) y  $n$  disminuyen en el primer ciclo, mientras que en los ciclos subsecuentes se incrementan hasta un 100 y 20 %, respectivamente. Respecto al cambio en propiedades reológicas, éstas se validaron utilizando la ecuación de Kruse mediante la cual se corroboró que los cambios en las propiedades fisicoquímicas influyen significativamente sobre las propiedades reológicas, las cuales a su vez, afectan la distribución de espesores de pared en un producto termoformado.

## Introducción

El poliestireno de alto impacto (HIPS) se define estructuralmente, como un sistema bifásico compuesto de una fase rígida de PS y una fase elastomérica dispersa en forma de partículas con diámetros variables desde 0.5 a 10  $\mu\text{m}$ . El tipo y tamaño de éstas dependen de diferentes condiciones de síntesis como: temperatura, velocidad de agitación, concentración de iniciador [I] y de hule, entre otras [1].

Existen en la literatura estudios relacionados con las propiedades del HIPS donde la mayoría de los autores sugieren que la fase elastomérica contribuye significativamente al alto desempeño de éste. Wagner et. al. [2] evaluaron la relación entre el contenido de hule (CH), la fracción volumen ( $\Phi$ ) y densidad de entrecruzamiento (DE) de la fase elastomérica y la distribución del peso molecular de la matriz de PS, sobre las propiedades de desempeño mecánico, estableciendo que tanto la elongación ( $\epsilon$ ) como la resistencia al impacto (RI) se incrementan en función de un aumento en  $\Phi$ , mientras que el módulo de Young es mayor al incrementar la DE en la fase elastomérica, lo cual a su vez resulta en un deterioro de  $\epsilon$  y RI. Por otro lado, establecieron que el índice de hinchamiento (IH) de la fase elastomérica -asociado a la densidad de entrecruzamiento- presenta un valor óptimo dentro del intervalo de 10-14, lo cual evita la coalescencia del PS ocluido en la fase elastomérica durante su procesamiento en fundido.

Nikitin et al. [3] estudiaron la influencia del grado de injerto (GI), el CH, el contenido en gel (CG), el diámetro ( $d$ ) y la distribución de tamaños de partícula ( $\chi$ ) de la fase elastomérica así como el peso molecular ( $\overline{M}_w$ ) de la matriz, sobre el MFI, encontrando que éste se incrementa con la disminución de  $\overline{M}_w$  y depende en forma compleja del GI.

Respecto al reciclado de HIPS, existen pocos estudios que involucren parámetros como los anteriormente mencionados. En este sentido, Kalfoglou et. al. [4] encontraron que las propiedades reológicas y tensiles cambian significativamente, mientras que la elongación y la resistencia al impacto cambian solo a altas temperaturas de procesamiento. Lo anterior lo atribuyeron a la ruptura de interacciones entre la matriz de PS y la fase elastomérica (disminución de GI). Por su parte, Szabados [5] reportó la variación de la viscosidad en solución de HIPS virgen y HIPS reciclado en función del tiempo de

procesado en un molino de rodillos. La viscosidad en solución del HIPS virgen se incrementó con el aumento en el tiempo de procesado hasta alcanzar un máximo a 25 min (atribuido al incremento en la DE de la fase elastomérica debido al tratamiento termomecánico aplicado). Posteriormente, mientras continúa el procesado, la viscosidad en solución disminuye hasta el mismo valor inicial y permanece constante hasta 150 min de procesamiento. Por otro lado, la viscosidad en solución del HIPS reciclado permaneció constante durante los 150 min de procesamiento.

En el presente trabajo se evaluó el efecto degradativo del procesado repetitivo por coextrusión sobre las propiedades físico-químicas y su relación con las propiedades reológicas y de desempeño en el proceso de un HIPS comercial.

### Sección Experimental.

Un HIPS comercial (BASF 2710) fue coextruido en láminas por 6 veces en un equipo industrial AMO manteniendo un perfil de temperaturas ascendente de 175 hasta 220 °C. Durante el procesado se obtuvieron láminas manteniendo una relación de HIPS virgen/reciclado de 70:30 en peso, donde el 30 % de reciclado varió en composición de acuerdo al número de ciclos de procesamiento (Tabla 1).

**Tabla 1.** Composición de los HIPS producto de la coextrusión en función del número de ciclos.

Ciclo	Composición					
	R1	R2	R3	R4	R5	R6
<b>R1</b>	100	-	-	-	-	-
<b>R2</b>	70	30	-	-	-	-
<b>R3</b>	70	21	9	-	-	-
<b>R4</b>	70	21	6.3	2.7	-	-
<b>R5</b>	70	21	6.3	1.89	0.81	-
<b>R6</b>	70	21	6.3	1.89	0.56	0.25

Los productos de cada ciclo fueron caracterizados físico-químicamente en cuanto a CG, GI y IH de la fase elastomérica, utilizando el método reportado por Gasperowics [6]. El  $\overline{M}_w$  de la matriz de PS se determinó mediante cromatografía de exclusión de tamaño (SEC). La morfología de los HIPS se determinó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Respecto a las propiedades reológicas, se evaluó el MFI (de acuerdo a la ASTM 435),  $\eta$  y el índice de la ley de la potencia (n), derivando las curvas de flujo de las diferentes muestras, para lo cual se utilizó un reómetro capilar Instron 2700 en un capilar de 0.5 mm de diámetro con un L/D de 30 a una temperatura de 210 °C y en un intervalo de velocidad de corte de 6-5000s<sup>-1</sup>. El factor de variación de distribución de espesores de pared (CV) se determinó de acuerdo a lo reportado por Aroujalian et. al. [7] y la resistencia a la tensión y al impacto, de acuerdo a las normas ASTM D-638 y D-256, respectivamente. Finalmente, se termoformaron láminas producto del primer (R1) y último (R6) reciclado bajo las mismas condiciones de procesado, a fin de comparar el CV de uno y otro producto.

### Resultados y Discusión.

**Propiedades Físico-químicas:** Respecto al contenido de gel (CG) (fracción insoluble de la fase elastomérica compuesta por el contenido de hule inicial, PS ocluido e injertado), se observa en los valores de la Tabla 2 que éste disminuye o permanece constante con el incremento en el número de ciclos de procesado, excepto para el caso del HIPS procesado una vez, en el cual alcanza un valor de 26%. Este aumento del CG en R1 se atribuye a

reacciones de entrecruzamiento y/o injerto en la fase elastomérica durante el procesamiento, de acuerdo a lo reportado por Szabados [5]. Así, las reacciones de injerto causan un incremento en la masa total de la fase elastomérica, incrementando CG. En los ciclos subsecuentes a R1, el CG disminuye debido a la fragmentación de las partículas causada por la temperatura y los altos esfuerzos de corte utilizados durante los ciclos de procesado. Esta fragmentación provoca que el PS ocluido en la fase elastomérica migre hacia la fase continua de PS, durante la extracción mediante centrifugación, resultando en una disminución en el CG.

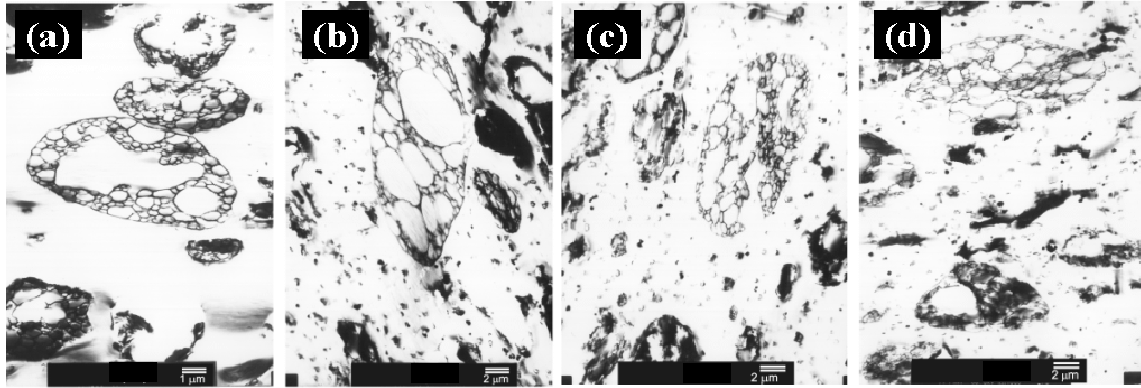
En la Figura 1a se observa la morfología del HIPS virgen la cual presenta partículas tipo salami con tamaños del orden de  $5\mu\text{m}$  y con oclusiones de tamaños en un intervalo de 0.5 a  $2\mu\text{m}$ . Sin embargo, después del procesado, las oclusiones de PS dentro de las partículas de hule son expuestas a la matriz de PS, debido a la ruptura de la pared (membrana) de la partícula y las oclusiones disminuyen de tamaño (Figura 1c y 1d). Este fenómeno se corrobora con los resultados obtenidos para el IH (Tabla 2), el cual se incrementa hasta 16 con el número de ciclos, sugiriendo una degradación de la red tridimensional del entrecruzamiento químico (fragmentación de partícula) provocada por el tratamiento termomecánico durante la extrusión, de acuerdo a lo reportado en la literatura [2, 5, 8]. La disminución del IH, de 12 (R0) hasta 10 (R2) (Tabla 2), sugiere un incremento en la densidad de entrecruzamiento durante los dos primeros ciclos de procesado, lo cual corrobora lo mencionado anteriormente respecto a CG y valida lo reportado por Sábados [5].

**Tabla 2.** CG, GI e IH de la fase elastomérica y  $\overline{M_w}$  de la fase continua de PS para los diferentes HIPS producto de cada ciclo de procesado.

Parámetro	Formulación						
	R0	R1	R2	R3	R4	R5	R6
CG (%)	22	<b>26.05</b>	20.68	18.48	21.59	18.54	<b>19.17</b>
GI (%)	149	<b>192.19</b>	127.16	101.56	138.43	101.95	<b>109.93</b>
IH	12	<b>10.70</b>	10.30	14.30	14.55	16.33	<b>17.86</b>
$\overline{M_w}$ (Kg/mol)	211.3	<b>200.1</b>	187.4	189.10	179.80	189.90	<b>181.70</b>

En cuanto al  $\overline{M_w}$  de la matriz de PS de los diferentes HIPS, éste disminuye en función del número de ciclos de procesado, indicativo de ruptura en las cadenas poliméricas del PS debido al tratamiento termomecánico durante el procesado.

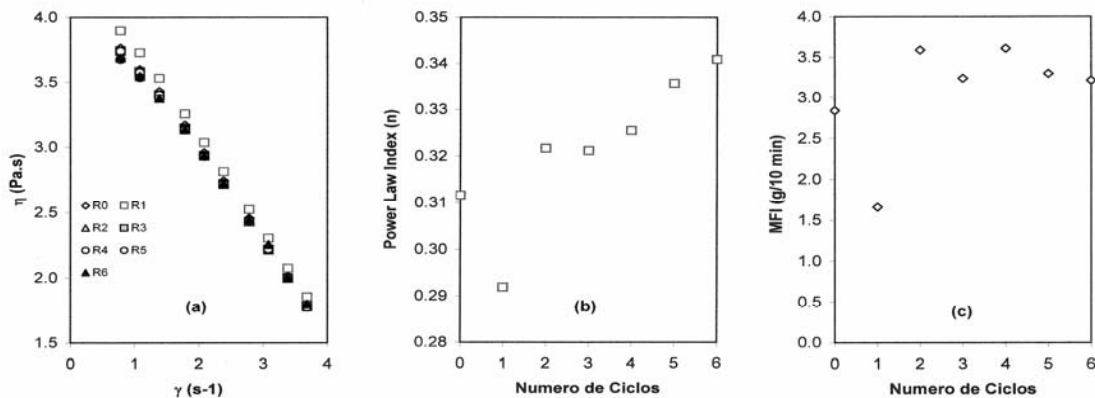
**Propiedades Reológicas:** De la Figura 2a se observa que la viscosidad de R1 es mayor a los demás HIPS, fundamentalmente a baja velocidad de corte. Cuando ésta se incrementa, todas las curvas concurren en un valor similar y la diferencia entre las viscosidades es muy pequeña. Considerando que no hay cambios significativos en los valores de viscosidad evaluados en estado fundido, se evaluó el índice de la ley de la potencia (n) -respuesta más sensible y calculada mediante un análisis de regresión lineal de las curvas de flujo- en función del número de ciclos (Figura 2b).



**Figura 1.** Micrografías correspondientes a los HIPS producto de a) Virgen, b) R1, c) R3 y c) R6.

Se observa que inicialmente (R1),  $n$  disminuye ligeramente hasta un valor de 0.29 lo cual es indicativo de un comportamiento más pseudoplástico. Al aumentar el número de ciclos,  $n$  se incrementa hasta alcanzar un valor de 0.34 (R6) tendiendo los materiales a presentar una naturaleza menos pseudoplástica. El comportamiento de las propiedades reológicas analizadas, para un sistema heterofásico como el HIPS dependen de varios factores como:  $\overline{M}_w$  y polidispersidad ( $I$ ) de la matriz, temperatura, así como de la fracción volumen ( $\Phi$ ) y GI de la fase elastomérica. Debido a que la  $I$  y la temperatura permanecen constante, los comportamiento observados se atribuyen a los cambios en  $\overline{M}_w$ ,  $\Phi$  y GI, donde, tanto los factores de la fase elastomérica como el  $\overline{M}_w$  de la matriz de PS pueden presentar mayor o menor contribución.

Respecto al MFI, la Figura 2c muestra su variación en función del número de ciclos, donde se observa una disminución de 2.88 (R0) hasta 1.7 g/10 min (R1). Desde R2 hasta R6 el valor del MFI se incrementa hasta un valor de  $3.4 \pm 0.2$  g/10 min, lo que corrobora el comportamiento de los materiales respecto a la  $\eta$  a bajas velocidades de corte.



**Figura 2.** Propiedades reológicas de los diferentes ciclos (R0-R6). A)  $\eta$  en función de la  $\gamma$ , b) Índice de la ley de la potencia y c) MFI en función del número de ciclos.

A fin de explicar el comportamiento de las propiedades de flujo (MFI,  $\eta$ ,  $n$ ) para el HIPS procesado un ciclo, se utilizó la ecuación reportada por Kruse y Southern [9] (Ec. 1) la cual permite estimar la viscosidad del HIPS ( $\eta_{0,HIPS}$ ) a baja velocidad de corte.

$$\eta_{0, \text{HIPS}} = \eta_{0, \text{PS}} \times e^{\frac{2.5 \Phi}{1 - \Phi / 0.68}} \quad (1)$$

con  $\eta_{0, \text{PS}}$ = viscosidad de corte cero de la matriz de PS,  $\Phi$ = fracción volumen de la fase elastomérica Respecto a la estimación de  $\eta_{0, \text{PS}}$ , Kruse y Southern [8] establecieron la siguiente relación (Ec. 2):

$$\ln \eta_{0, \text{PS}} = -20.95 + 3.4 \ln(\overline{M}_w / 33,000) + 11,000/T \quad (2)$$

con  $\overline{M}_w$  PS= peso molecular promedio en peso de la matriz de PS (g/mol), T= temperatura (°K). De tal manera que, si  $\overline{M}_w$  disminuye y  $\Phi$  aumenta (o viceversa), la variación en la  $\eta$  y MFI dependerá de la contribución de ambos parámetros. Así, si se compara R0 y R1,  $\overline{M}_w \text{ PS(R0)} = 211,000$  g/mol,  $\overline{M}_w \text{ PS(R1)} = 200,000$  g/mol,  $\Phi_{\text{R0}}=0.22$  y  $\Phi_{\text{R1}}=0.26$ , mediante las Ecs.1 y 2 se obtiene:  $\eta_{0, \text{HIPS(R0)}} = 1.24 \times 10^4$  Pa.s y  $\eta_{0, \text{HIPS(R1)}} = 1.31 \times 10^4$  Pa.s. En este caso, un incremento en  $\Phi$  determina el incremento en la  $\eta$  y por ende, una disminución en MFI.

**Procesado.** Finalmente, las láminas producto de R1 y R6 se termoformaron bajo condiciones similares de tiempo de calentamiento, formado y temperatura del molde y se obtuvieron los factores de variación de la distribución de espesores de pared, CVR1 = 1.3 y CVR6 = 3.5. El deterioro en la calidad de la hoja es evidente ya que CV se incrementó hasta un 100%, lo cual se atribuye a la disminución de  $\eta$  e incremento de n, parámetros a su vez relacionados con las propiedades fisicoquímicas de los HIPS<sup>10</sup>.

## Conclusiones.

Las variaciones en las propiedades fisicoquímicas como CG, GI, IH y  $\overline{M}_w$  de la matriz de PS, confirman un cambio microestructural en el HIPS provocado por el procesado repetitivo, especialmente después del primer ciclo de extrusión, lo cual se atribuyó al mecanismo de degradación en la fase elastomérica y la matriz de PS. Dichos cambios influyen en las propiedades reológicas y la procesabilidad de los diferentes materiales obtenidos.

## Referencias

1. F. Haaf, H. Breuer, A. Echte, B.J., *J. of Scientific and Industrial Research*, 659 (1981).
2. E.R. Wagner, L.M. Robeson, *Rubber Chemical and Technology*, **43**, 1129 (1970).
3. Y.V. Nikitin, L.M. Aleksandrova, S.L. Moskovskii, *International Polym. Sci. and Technol.*, **9 (11)**, (1982).
4. N.K. Kalfoglou, C.E. Chaffey, *Polymer Engineering and Science*, **19 (8)**, 552 (1979).
5. T. Szabados, B. Pukanszky, *International Polym. Sci. and Technol.*, **4 (11)**, 75 (1977).
6. A. Gasperowicz, W. Laskawski, *J. of Polym. Sci.; Polym. Chem.*, **14**, 2875 (1976).
7. A. Aroujalian, M.O. Ngadi, J-P. Emond, *Adv.in Polym. Technol.*, **16**, 2, p. 129-134 (1997).
8. V.D. Yenalyev, V.I. Melnichenko, O.P. Boukunenko, A. Shelest, N.M. NTchalaya, Y.I. Yegorova, N.G. Podosyonova, *Polymer Science and Technology*, **20**, 19 (1983).
9. R. Kruse, J. Southern, *J. Rheol.*, **24**, 755 (1980).
10. Florentino Soriano, Graciela Morales, Ramón Díaz de León and Felipe Avalos Belmonte, *Polymer Engineering and Science*, **46**, 503 (2006).